

47

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-509575
(P2002-509575A)

(43) 公表日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	
C 0 8 F 4/60		C 0 8 F 4/60	
C 0 8 J 9/04	C E S	C 0 8 J 9/04	C E S

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願平11-511960	(71) 出願人	チッソ株式会社
(86) (22) 出願日	平成10年7月30日 (1998.7.30)		大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(85) 翻訳文提出日	平成11年11月15日 (1999.11.15)	(72) 発明者	山内 彰
(86) 国際出願番号	P C T / J P 9 8 / 0 3 4 1 9		千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地
(87) 国際公開番号	W O 9 9 / 0 7 7 8 3	(72) 発明者	斎藤 純
(87) 国際公開日	平成11年2月18日 (1999.2.18)		千葉県君津市主師2丁目20番3号
(31) 優先権主張番号	特願平9-213108	(72) 発明者	前原 浩之
(32) 優先日	平成9年8月7日 (1997.8.7)		千葉県茂原市六ツ野3115番地3
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	山中 勇一
			千葉県市原市五井8890
		(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン (共) 重合体組成物

(57) 【要約】

【I】 (a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15~100dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、(b) 前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン (共) 重合体を100重量部とからなるオレフィン (共) 重合体【I】が99~70重量%と、【II】 エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン共重合体であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_{II}]$ が0.10~10dl/gの範囲のポリエチレン系重合体【II】が1~30重量%とを含むオレフィン (共) 重合体組成物とすることにより、真空および圧空成形等の熱成形、中空成形、発泡成形等に適し、成形性が優れたポリプロピレン系オレフィン (共) 重合体組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

1. [I] (a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100 dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、

(b) 前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体を100重量部と、

からなるオレフィン(共)重合体[I]が99~70重量%と、

[II] エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン共重合体であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_{11}]$ が0.10~10 dl/gの範囲のポリエチレン系重合体[II]が1~30重量%と、

からなるオレフィン(共)重合体組成物。

2. オレフィン(共)重合体[I]の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_1]$ が、0.2~10 dl/gの範囲である請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

3. 高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体が、プロピレン単独重合体、又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される一種類以上である請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

4. オレフィン(共)重合体[I]が、230℃における溶融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_1]$ との間に、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta_1] - 0.95$$

で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

5. オレフィン(共)重合体[I]が、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、こ

の触媒に担持させたポリエチレンからなる予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数2～12のその他のオレフィンの本(共)重合させて製造される

請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

6. オレフィン(共)重合体[I]が、予備活性化触媒と、周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL2)を予備活性化触媒中に含まれる有機金属化合物(AL1)との合計で遷移金属原子1モルに対し0.05～5,000モル、ならびに電子供与体(E2)を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0～3,000モルをさらに含有させたオレフィン本(共)重合触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数2～12のその他のオレフィンの本(共)重合させて製造される請求項5に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

7. 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15～100dl/gの範囲のポリエチレン0.01～5,000gを担持している請求項5に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

8. 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15～100dl/gの範囲のポリエチレン0.01～5,000gを担持している請求項6に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

9. 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が15dl/gより小さいポリプロピレン0.01～100g、および135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15～100dl/gの範囲のポリエチレン0.01～5,000gを担持している請求項5に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

10. 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が15dl/gより小さいポリプロピレン0

0.01~100 g、および135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100 dl/gの範囲のポリエチレン0.01~5,000 gを担持している請求項6に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

11. オレフィン（共）重合体 [I] が、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの（共）重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1,000ミリモルの触媒量で製造される請求項5に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

12. オレフィン（共）重合体 [I] が、プロピレンまたはプロピレンとその他の

オレフィンの（共）重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1,000ミリモルの触媒量で製造される請求項6に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

13. オレフィン（共）重合体組成物が、熱成形用オレフィン（共）重合体組成物である請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

14. オレフィン（共）重合体組成物が、発泡成形用オレフィン（共）重合体組成物である請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-509575

(P2002-509575A)

(43) 公表日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	
C 0 8 F 4/60		C 0 8 F 4/60	
C 0 8 J 9/04	C E S	C 0 8 J 9/04	C E S

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願平11-511960	(71) 出願人	チッソ株式会社
(86) (22) 出願日	平成10年7月30日 (1998.7.30)		大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(85) 翻訳文提出日	平成11年11月15日 (1999.11.15)	(72) 発明者	山内 彰
(86) 国際出願番号	P C T / J P 9 8 / 0 3 4 1 9		千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地
(87) 国際公開番号	W O 9 9 / 0 7 7 8 3	(72) 発明者	斎藤 純
(87) 国際公開日	平成11年2月18日 (1999.2.18)		千葉県君津市生師2丁目20番3号
(31) 優先権主張番号	特願平9-213108	(72) 発明者	前原 浩之
(32) 優先日	平成9年8月7日 (1997.8.7)		千葉県茂原市六ツ野3115番地3
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	山中 勇一
			千葉県市原市五井8890
		(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン (共) 重合体組成物

(57) 【要約】

【I】 (a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15~100dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、(b) 前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン (共) 重合体を100重量部とからなるオレフィン (共) 重合体【I】が99~70重量%と、【II】 エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン共重合体であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_{II}]$ が0.10~10dl/gの範囲のポリエチレン系重合体【II】が1~30重量%とを含むオレフィン (共) 重合体組成物とすることにより、真空および圧空成形等の熱成形、中空成形、発泡成形等に適し、成形性が優れたポリプロピレン系オレフィン (共) 重合体組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

1. [I] (a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15~100 dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、

(b) 前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体を100重量部と、

からなるオレフィン(共)重合体[I]が99~70重量%と、

[II] エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン共重合体であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_{II}]$ が0.10~10 dl/gの範囲のポリエチレン系重合体[II]が1~30重量%と、

からなるオレフィン(共)重合体組成物。

2. オレフィン(共)重合体[I]の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_I]$ が、0.2~10 dl/gの範囲である請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

3. 高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体が、プロピレン単独重合体、又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される一種類以上である請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

4. オレフィン(共)重合体[I]が、230℃における溶融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_I]$ との間に、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta_I] - 0.95$$

で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

5. オレフィン(共)重合体[I]が、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、こ

の触媒に担持させたポリエチレンからなる予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数2～12のその他のオレフィンの本(共)重合させて製造される

請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

6. オレフィン(共)重合体[I]が、予備活性化触媒と、周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL2)を予備活性化触媒中に含まれる有機金属化合物(AL1)との合計で遷移金属原子1モルに対し0.05～5,000モル、ならびに電子供与体(E2)を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0～3,000モルをさらに含有させたオレフィン本(共)重合触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数2～12のその他のオレフィンの本(共)重合させて製造される請求項5に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

7. 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15～100dl/gの範囲のポリエチレン0.01～5,000gを担持している請求項5に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

8. 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15～100dl/gの範囲のポリエチレン0.01～5,000gを担持している請求項6に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

9. 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が15dl/gより小さいポリプロピレン0.01～100g、および135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15～100dl/gの範囲のポリエチレン0.01～5,000gを担持している請求項5に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

10. 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が15dl/gより小さいポリプロピレン0

． 01～100 g、および135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15～100 dl/gの範囲のポリエチレン0.01～5,000 gを担持している請求項6に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

11． オレフィン（共）重合体〔I〕が、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの（共）重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01～1,000ミリモルの触媒量で製造される請求項5に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

12． オレフィン（共）重合体〔I〕が、プロピレンまたはプロピレンとその他の

オレフィンの（共）重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01～1,000ミリモルの触媒量で製造される請求項6に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

13． オレフィン（共）重合体組成物が、熱成形用オレフィン（共）重合体組成物である請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

14． オレフィン（共）重合体組成物が、発泡成形用オレフィン（共）重合体組成物である請求項1に記載のオレフィン（共）重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

オレフィン（共）重合体組成物

技術分野

本発明は、オレフィン（共）重合体組成物に係り、さらに詳しくは、成形性が優れた真空及び圧空成形等の熱成形用途、中空成形用途並びに発泡成形用途に好適で、とくに熱成形用途に好適なオレフィン（共）重合体組成物に関する。

背景技術

ポリプロピレンは、機械的性質、耐薬品性等に優れ、また経済性とのバランスにおいて極めて有用なため各成形分野に広く用いられている。しかしながら、溶融張力が小さいため、真空及び圧空成形等の熱成形、中空成形、発泡成形等の成形性に劣っている。

ポリプロピレンの溶融張力を高める方法として、溶融状態下において、ポリプロピレンに有機過酸化物と架橋助剤を反応させる方法（特開昭59-93711号公報、特開昭61-152754号公報等）、半結晶性ポリプロピレンに低分解温度過酸化物を酸素不存在下で反応させて、自由端長鎖分岐を有しゲルを含まないポリプロピレンを製造する方法（特開平2-298536号公報）などが開示されている。

溶融張力等の溶融粘弾性を向上させる他の方法として、固有粘度または分子量の異なるポリエチレン若しくはポリプロピレンを配合した組成物や、このような組成物を多段階重合によって製造する方法が提案されている。

たとえば、超高分子量ポリプロピレン2～30重量部を通常のポリプロピレン100重量部に添加し、融点以上210℃以下の温度範囲で押し出す方法（特公昭61-28694号公報）、多段階重合法により得られた極限粘度比が2以上の分子量の異なる2成分のポリプロピレンからなる押し出しシート（特公平1-12770号公報）、高粘度平均分子量のポリエチレンを1～10重量%含む、粘度平均分子量の異なる3種類のポリエチレンからなるポリエチレン組成物を溶融混練法、若しくは多段階重合法によって製造する方法（特公昭62-61057号公報）、高活性チタン・バナジウム固体触媒成分を用いて、多段階重合法により、極限粘度が20 dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.05ないし1重量

%未満重合させるポリエ

チレンの重合方法(特公平5-79683号公報)、1-ブテンや4-メチル-1-ペンテンで予備重合処理された高活性チタン触媒成分を用いて特殊な配列の重合器により多段重合法により、極限粘度が 15 dl/g 以上の超高分子量ポリエチレンを0.1~5重量%重合させるポリエチレンの重合方法(特公平7-8890号公報)などが開示されている。

さらに、担持型チタン含有固体触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分にエチレンとポリエン化合物が予備重合されてなる予備重合触媒を用いてプロピレンを重合することにより、高溶融張力を有するポリプロピレンを製造する方法(特開平5-222122号公報)および同様の触媒成分を用い予備重合をエチレンの単独で行い極限粘度が 20 dl/g 以上のポリエチレンを含有するエチレン含有予備重合触媒を用いる高溶融張力を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法(特開平4-55410号公報)が開示されている。

シートの熱成形性の良好なオレフィン(共)重合体組成物の開発も検討されており、ポリプロピレンに低密度ポリエチレン及び含水ケイ酸マグネシウム粉末を添加する方法(特公昭56-15744号公報)、ポリプロピレンに高密度ポリエチレン及びエチレン-プロピレン共重合体を添加する方法(特公昭63-29704号公報)等が開示されている。

上記提案されている種々の組成物やそれらの製造方法においては、ポリオレフィンの溶融張力のある程度の向上は認めらるものの、架橋助剤による臭気の残留、成形加工性など改善すべき点も残っている。

また、高分子量のポリオレフィンの製造工程を、本重合における通常のプロピレン(共)重合行程に組み込む多段重合法においては、その高分子量のポリオレフィンを微量生成させるための、オレフィン(共)重合量の微量コントロールが難しいこと、また分子量の十分に大きいポリオレフィンを生成するために低い重合温度が必要なこともあり、プロセスの改造を必要とし、さらにポリプロピレン組成物の生産性も低下する。

ポリエン化合物を予備重合させる方法においては、別途にポリエン化合物を準

備する必要がある、またポリエチレンを予備重合させる方法を開示した文献に基づいてプロピレンを重合した場合、最終的に得られるポリプロピレン組成物への予備重合したポリエチレンの分散性が不均一であり、ポリプロピレン組成物の安定性の面でさらに改善が要求される。

発明の開示

上記したように従来技術においては、ポリプロピレンは溶融張力の向上が不十分であるほか、臭気の問題の点や成形加工性で改善すべき課題を有している。

本発明は、真空及び圧空成形等の熱成形、中空成形、発泡成形等に適し、成形性が優れた熱成形用途に好適なポリプロピレン系オレフィン（共）重合体組成物を提供することを目的とする。

本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、ポリオレフィン製造用触媒に少量の本（共）重合目的のポリプロピレンおよび特定の固有粘度を有するポリエチレンを担持させて予備活性化した触媒を使用してプロピレンを本（共）重合させた組成物と、ポリエチレン系重合体組成物とを配合することにより、成形加工性が優れたポリプロピレン系オレフィン（共）重合体組成物が得られることを見い出し、本発明に至った。

本発明は、オレフィン（共）重合体組成物であって、

[I] (a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、少なくとも135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15~100 dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、

(b) 前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン（共）重合体を100重量部と、

からなるオレフィン（共）重合体[I]が99~70重量%と、

[II] エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン共重合体であって、少なくとも135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_{II}]$ が0.10~10 dl/gの範囲のポリエチレン系重合体[II]が1~30重量%と、

からなるオレフィン（共）重合体組成物である。

前記オレフィン（共）重合体組成物においては、オレフィン（共）重合体 [I] の 135℃ のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が、0.2～10 dl/g の範囲であることが好ましい。

また、前記オレフィン（共）重合体組成物においては、高分子量ポリエチレン以外のオレフィン（共）重合体が、プロピレン単独重合体、又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される一種類

以上であることが好ましい。

また、前記オレフィン（共）重合体組成物においては、オレフィン（共）重合体 [I] が、230℃における溶融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ との間に、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.95$$

で表される関係を有することが好ましい。

また、前記オレフィン（共）重合体組成物においては、オレフィン（共）重合体 [I] が、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01～1,000モルの周期表（1991年版(改訂4版、化学便覧基礎編I、日本化学会編、出版社丸善に記載)）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL1）および遷移金属原子1モルに対し0～500モルの電子供与体（E1）の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させたポリエチレンからなる予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数2～12のその他のオレフィンを本（共）重合させて製造されることが好ましい。

また、前記オレフィン（共）重合体組成物においては、オレフィン（共）重合体 [I] が、予備活性化触媒と、周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物（AL2）を予備活性化触媒中に含まれる有機金属化合物（AL1）との合計で遷移金属原子1モルに対し0.05～5,000モル、ならびに電子供与体（

E2)を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体(E1)との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子1モル当たり0~3,000モルをさらに含有させたオレフィン本(共)重合触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数2~12のその他のオレフィンを本(共)重合させて製造されることが好ましい。

また、前記オレフィン(共)重合体組成物においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15~100dl/gの範囲のポリエチレン0.01~5,000gを担持していることが好ましい。

また、前記オレフィン(共)重合体組成物においては、予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分1g当たり、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が15dl/gより小さいポリプロピレン(以下ポリプロピレンBという)0.01

~100g、および135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15~100dl/gの範囲のポリエチレン(以下ポリエチレンAという)0.01~5,000gを担持していることが好ましい。

また、前記オレフィン(共)重合体組成物においては、オレフィン(共)重合体[I]が、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの(共)重合容積1リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して0.01~1,000ミルモルの触媒量で製造されることが好ましい。

次に本発明のオレフィン(共)重合体組成物は、真空及び圧空等の熱成形用途または発泡成形用途に使用することが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本明細書中において用いる「ポリプロピレン」の用語は、プロピレン単独重合体およびプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィンランダム共重合体およびプロピレン-オレフィンブロック共重合体を意味し、以下において「ポリプロピレン組成物」という。「ポリエチレン」の用語は、エチレン単独重合体およびエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オ

レフィンランダム共重合体を意味し、以下において「ポリエチレン組成物」という。

ポリプロピレン組成物〔I〕の（a）成分を構成するポリエチレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15～100dl/gのポリエチレンであって、エチレン単独重合体またはエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であり、好ましくはエチレン単独重合体もしくはエチレン重合単位を70重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体、特に好ましくはエチレン単独重合体もしくはエチレン重合単位を90重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体が適しており、これらの（共）重合体は1種のみならず2種以上混合してもよい。

（a）成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta_A]$ が15dl/g未満であると、得られるポリプロピレン組成物の溶融張力が低下し、成形性の向上効果が不十分となり、また固有粘度 $[\eta_A]$ の上限については特に限定されないが、（b）成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta_P]$ との差が大きいと、組成物とした際に（b）成分のポリプロピレン中への（a）成分のポリエチレンの分散が悪くなり、結果として溶融張力が上昇しなくなり成形性の向上効果が不十分になる。さらに製造上の効率からも上

限は100dl/g程度とするのがよい。

（a）成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta_A]$ は15～100dl/g、好ましくは17～50dl/gの範囲である。また（a）成分のポリエチレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15dl/gにまで高分子量化させる必要があるため、高分子量化の効率面からエチレン重合単位が50重量%以上であることが好ましい。

（a）成分のポリエチレンを構成するエチレンと共重合されるエチレン以外のオレフィンとしては、特に限定されないが、炭素数3～12のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上であ

ってもよい。

(a) 成分のポリエチレンの密度については、特に制限はないが、具体的には、880～980 g/l 程度のものが好適である。

ポリプロピレン組成物 [I] を構成する (b) 成分のポリプロピレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.2～10 dl/g の結晶性ポリプロピレンであって、プロピレン単独重合体またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィンランダム共重合体もしくはプロピレン-オレフィンブロック共重合体であり、好ましくはプロピレン単独重合体、プロピレン重合単位含有量が90重量%以上含有するプロピレン-オレフィンランダム共重合体またはプロピレン重合単位含有量が70重量%以上のプロピレン-オレフィンブロック共重合体である。これらの (共) 重合体は1種のみならず2種以上の混合物であってもよい。

(b) 成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]$ は0.2～10 dl/g、好ましくは0.5～8 dl/g のものが用いられる。(b) 成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]$ が0.2 dl/g 未満の場合、得られるポリプロピレン組成物の機械的特性が悪化し、また10 dl/g を超えると得られるポリプロピレン組成物の成形性が悪化する。

(b) 成分のポリプロピレンを構成するプロピレンと共重合されるプロピレン以外のオレフィンとしては、特に限定されないが、炭素数2～12のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-

ペンテン等が挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上であってもよい。

(b) 成分のポリプロピレンの立体規則性については、特に制限はなく結晶性ポリプロピレンであれば、本発明の目的を達成するどのようなポリプロピレンであってもよい。具体的には ^{13}C -NMR (核磁気共鳴スペクトル) で測定したアイソタクチックペンタッド分率 (mmmm) が0.80～0.99、好ましくは

0.85～0.99、特に好ましくは0.90～0.99の結晶性を有するポリプロピレンが使用される。

アイソタクチックペンタッド分率 (mmmm) とはエイ ザンベリ (A. Zambelli) 等によって提案 (Macromolecules 6, 925(1973)) された¹³C-NMRにより測定される、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率であり、スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法はエイ ザンベリ (A. Zambelli) 等によって提案 (Macromolecules 8, 687(1975)) された帰属に従って決定される。具体的には、ポリマー濃度20重量%のo-ジクロロベンゼン/臭化ベンゼン=8/2重量比の混合溶液を用い、67.20MHz、130℃にて測定することによって求められる。測定装置としては、たとえばJ E O L-G X 270 NMR測定装置 (日本電子 (株) 製) が用いられる。

ポリプロピレン組成物 [I] の溶融張力 (MS) は、230℃における溶融張力 (MS) と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 [η_1] とが、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta_1] - 0.95$$

で表される関係にあることが好ましい。上限については特に限定されないが、あまりにも溶融張力が高いと組成物の成形性が悪化することから、好ましくは、

$$4.24 \times \log[\eta_1] + 0.60 > \log(MS) > 4.24 \times \log[\eta_1] - 0.95$$

より好ましくは、

$$4.24 \times \log[\eta_1] + 0.34 > \log(MS) > 4.24 \times \log[\eta_1] - 0.95$$

最も好ましくは、

$$4.24 \times \log[\eta_1] + 0.34 > \log(MS) > 4.24 \times \log[\eta_1] - 0.83$$

の関係を満足する。

ここで、230℃における溶融張力 (MS) は、メルトテンションテスター2型 (株) 東洋精機製作所製) を用いて、装置内にてオレフィン (共) 重合体組成物を

230℃に加熱し、溶融オレフィン (共) 重合体組成物を直径2.095mmのノズルから20mm/分の速度で23℃の大気中に押し出してストランドとし、

このストランドを3.14 m/分の速度で引き取る際の糸状ポリプロピレン組成物の張力を測定した値（単位：cN）である。

本明細書中において「予備活性化」との用語は、ポリオレフィン製造用触媒の高分子量活性を、プロピレン又はプロピレンと他のオレフィンとの本（共）重合を実施するに先立って、予め活性化することを意味し、ポリオレフィン製造用触媒の存在下にエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとを予備活性化（共）重合して触媒に担持させることにより行う。

本発明のオレフィン（共）重合用予備活性化触媒は、従来からポリオレフィンの製造用に使用される遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物および所望により使用される電子供与体からなるポリオレフィン製造用触媒に、少量の特定の固有粘度を有する本（共）重合目的のポリオレフィンおよび特定の高い固有粘度を有する少量のポリオレフィンを担持させることにより予備活性化した触媒である。

本発明のオレフィン（共）重合用予備活性化触媒において、遷移金属化合物触媒成分として、ポリオレフィン製造用として提案されている遷移金属化合物触媒成分を主成分とする公知の触媒成分のいずれをも使用することができ、中でも工業生産上、チタン含有固体触媒成分が好適に使用される。

チタン含有固体触媒成分としては、三塩化チタン組成物を主成分とするチタン含有固体触媒成分（特公昭56-3356号公報、特公昭59-28573号公報、特公昭63-66323号公報等）、マグネシウム化合物に四塩化チタンを担持した、チタン、マグネシウム、ハロゲン、および電子供与体を必須成分とするチタン含有担持型触媒成分（特開昭62-104810号公報、特開昭62-104811号公報、特開昭62-104812号公報、特開昭57-63310号公報、特開昭57-63311号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-138712号公報等）などが提案されており、これらのいずれをも使用することができる。

上記以外の遷移金属化合物触媒成分として、通常メタロセンと称させる π 電子共役配位子を少なくとも1個有する遷移金属化合物も用いることができる。この時の遷移金属は、Zr, Ti, Hf, V, Nb, TaおよびCrから選択するこ

とが好ましい。

π 電子共役配位子の具体例としては、 η -シクロペンタジエニル構造、 η -ベン

ゼン構造、 η -シクロヘプタトリエニル構造、又は、 η -シクロオクタテトラエ
ン構造を有する配位子が挙げられ、特に好ましいのは、 η -シクロペンタジエニ
ル構造を有する配位子である。

η -シクロペンタジエニル構造を有する配位子としては、たとえば、シクロペ
ンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基等が挙げられる。これらの基は
、アルキル基、アリール基およびアラルキル基のような炭化水素基、トリアルキ
ルシリル基のようなケイ素置換炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリ
ーロキシ基、鎖状および環状アルキレン基などで置換されても良い。

遷移金属化合物が π 電子共役配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個の
 π 電子共役配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シクロアルキレン
基、置換シクロアルキレン基、置換アルキリデン基、フェニル基、シリレン基、
置換ジメチルシリレン基、ゲルミル基 (Me_2Ge) などを介して架橋していても
良い。このときの遷移金属触媒成分は、上記のような π 電子配位子を少なくと
も1個有する他に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基
のような炭化水素基、ケイ素置換炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、
置換スルホナト基、アミドシリレン基、アミドアルキレン基などを有しても良い
。なお、アミドシリレン基やアミドアルキレン基のような2価の基は π 電子共役
配位子と結合しても良い。

上記のような通常メタロセンと称される π 電子共役配位子を少なくとも1個有
する遷移金属化合物触媒成分は、されに微粒子状担体に担持させて用いることも
可能である。このような微粒子状担体としては、無機又は有機化合物であっても
、粒子径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の顆粒状ないしは球状
の微粒子固体が使用される。このうち、担体使用する無機化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZnO 等またはこれらの混合物が挙げられ
る。これらの中では、 SiO_2 または Al_2O_3 を主成分とする物が好ましい。ま

た、担体に使用する有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2~12の α -オレフィンの重合体または共重合体、さらにはスチレンまたはスチレン誘導体の重合体または共重合体が挙げられる。

有機金属化合物(Al1)として、周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機基を有する化合物、たとえば、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機マグネシ

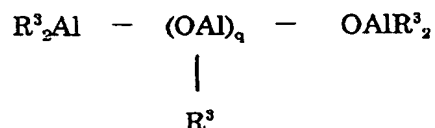
ウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アルミニウム化合物などを、前記遷移金属化合物触媒成分と組み合わせて使用することができる。

特に、一般式が $AlR^1_p R^2_q X_{3-(p+q)}$ (式中、 R^1 および R^2 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基およびアルコキシ基の同種または異種を、Xはハロゲン原子を表わし、pおよびqは、 $0 < p + q \leq 3$ の正数を表わす)で表わされる有機アルミニウム化合物を好適に使用することができる。

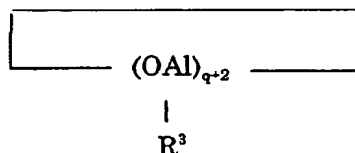
有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-i-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-i-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロライド、ジ-i-ブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド等のジアルキルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロライド等のモノアルキルアルミニウムジハライドなどの他ジエトキシモノエチルアルミニウム等のアルコキシアルキルアルミニウム挙げることができ、好ましくは、トリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムモノハライドを使用する。これらの有機アルミニウム化合物は、1種だけでなく2種類以上を混合して用いることもできる。

また、有機金属化合物（AL1）として、アルミノキサン化合物も使用することができる。アルミノキサンとは、下記一般式（化1）、または下記一般式（化2）で表される有機アルミニウム化合物である。

[化1]



[化2]



ここで、 R^3 は炭素数1～6、好ましくは、1～4の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、およびアリール基などである化合物が挙げられる。これらのうち特に好ましいのは、アルキル基であり、各 R^3 は同一でも異なっても良い。 q は4～30の整数であるが、好ましくは6～30、特に好ましくは8～30である。

また、有機金属化合物（AL1）としての別の化合物として、ホウ素系有機金属化合物が挙げられる。このホウ素系有機金属化合物は、遷移金属化合物とホウ素原子を含むイオン性化合物と反応させることにより得られる。このとき用いられる遷移金属化合物としては、オレフィン（共）重合用予備活性化触媒を製造する際に使用する遷移金属化合物触媒成分と同様のものが使用可能であるが、好ましく用いられるのは、前述した通常メタロセンと称される少なくとも1個の π 電子共約配位子を有する遷移金属化合物触媒成分である。

ホウ素原子を含むイオン性化合物としては、具体的には、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリジメチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアンモニウム等が挙げられる。

ホウ素系有機金属化合物は、また、遷移金属化合物とホウ素原子含有ルイス酸とを接触させることによっても得られる。このとき用いられる遷移金属化合物としては、オレフィン（共）重合用予備活性化触媒を製造する際に使用する遷移金属触媒成分と同様のものが使用可能であるが、好ましく用いられるのは、前述した通常メ

タロセンと称される少なくとも1個の π 電子共役配位子を有する遷移金属化合物触媒成分である。

ホウ素原子含有ルイス酸としては、下記の一般式（化3）で表される化合物が使用可能である。



（式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立してフッ素原子、メチル基などのアルキル基、ハロゲン化アルキル基、フェニル基、またはトリフルオロフェニル基などを示す。）

上記一般式で表される化合物として具体的には、トリ（*n*-ブチル）ホウ素、トリフェニルホウ素、トリス〔3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ホウ素、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ホウ素、トリス（3，5-ジフルオロフェニル）ホウ素、トリス（2，4，6-トリフルオロフェニル）ホウ素、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等が挙げられ、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素が特に好ましい。

電子供与体（E1）は、ポリオレフィンの生成速度および／または立体規則性を制御することを目的として必要に応じて使用される。

電子供与体 (E1) として、たとえば、エーテル類、アルコール類、エステル類、アルデヒド類、脂肪酸類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、尿素およびチオ尿素類、イソシアネート類、アゾ化合物、ホスフィン類、ホスファイト類、ホスフィナイト類、硫化水素およびチオエーテル類、ネオアルコール類、シラノール類などの分子中に酸素、窒素、硫黄、燐のいずれかの原子を有する有機化合物および分子中に $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する有機ケイ素化合物などが挙げられる。

エーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジ-*i*-アミルエーテル、ジ-*n*-ペンチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジ-*i*-ヘキシルエーテル、ジ-*n*-オクチルエーテル、ジ-*i*-オクチルエーテル、ジ-*n*-ドデシルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等が、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等が、またフェノール類として、フェノール、クレゾール、キ

シレノール、エチルフェノール、ナフトール等が挙げられる。

エステル類としては、メタクリル酸メチル、ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸-*i*-プロピル、ギ酸ブチル、酢酸アミル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸オクチル、酢酸フェニル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸-2-エチルヘキシル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸プロピル、アニス酸フェニル、ケイ皮酸エチル、ナフトエ酸メチル、ナフトエ酸エチル、ナフトエ酸プロピル、ナフトエ酸ブチル、ナフトエ酸-2-エチルヘキシル、フェニル酢酸エチル等のモノカルボン酸エステル類、コハク酸ジエチル、メチルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン

酸ジエチル等の脂肪族多価カルボン酸エステル類、フタル酸モノメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-プロピル、フタル酸モノ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-*i*-ブチル、フタル酸ジ-*n*-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-*n*-オクチル、*i*-フタル酸ジエチル、*i*-フタル酸ジプロピル、*i*-フタル酸ジブチル、*i*-フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、ナフタレンジカルボン酸ジ-*i*-ブチル等の芳香族多価カルボン酸エステル類が挙げられる。

アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が、カルボン酸類として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、修酸、コハク酸、アクリル酸、マレイン酸、吉草酸、安息香酸などのモノカルボン酸類および無水安息香酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸などの酸無水物が、ケトン類として、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、ベンゾフェノン等が例示される。

窒素含有化合物としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、 β -(*N*, *N*-ジメチルアミノ)エタノール、ピリジン、キノリン、 α -ピコリン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、2, 2, 5, 6-テトラメチルピペリジン、2, 2, 5, 5, テトラメチルピロリジン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、アニリン、ジメチルアニリン等のアミン類、ホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、*N*, *N*, *N'*, *N'*, *N''*-ペンタメチル-*N'*- β -ジメチルアミノメチ

ルリン酸トリアミド、オクタメチルピロホスホルアミド等のアミド類、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチル尿素等の尿素類、フェニルイソシアネート、トルイルイソシアネート等のイソシアネート類、アゾベンゼン等のアゾ化合物類が例示される。

燐含有化合物としては、エチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-*n*-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジメチルホスフィン、ジ-*n*

ーオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-*n*-オクチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリ-*n*-ブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等のホスファイト類が例示される。

硫黄含有化合物としては、ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエーテル、メチルフェニルチオエーテル等のチオエーテル類、エチルチオアルコール、*n*-プロピルチオアルコール、チオフェノール等のチオアルコール類が挙げられ、さらに、有機ケイ素化合物として、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール等のシラノール類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*i*-ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、2-ノルボルニルメチルジメトキシシラン等の分子中にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物等が挙げられる。

これらの電子供与体は、1種の単独あるいは2種類以上を混合して使用することができる。

予備活性化触媒は、遷移金属化合物触媒成分、および

遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第1族(例えばLi, Na)、第2族(例えばMg)、第12族(例えばZn)および

第13族(例えばAl)に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金

属化合物(Al 1)、および

遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E 1)、
の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、

ならびに、この触媒に担持した

遷移金属化合物成分1g当たり0.01~100gの135℃のテトラリン中
で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さい本(共)重合目的のポリ
プロピレン(B)、および

遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~5,000gの135℃のテト
ラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gであるポリエチレ
ン(A)、からなる。

予備活性化触媒において、ポリエチレン(A)は、135℃のテトラリン中で
測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/g、好ましくは17~50dl
/gの範囲のエチレン単独重合体またはエチレン重合単位が50重量%以上、好
ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上であるエチレンと炭
素数3~12のオレフィンとの共重合体である。

ポリエチレン(A)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は0.01
~5,000g、好ましくは0.05~2,000g、さらに好ましくは0.1
~1,000gである。遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量が0.01
g未満では、本(共)重合の後に得られるポリプロピレン組成物[I]の溶融張
力の向上効果が不十分であり、成形性への向上効果が不十分である。また5,0
00gを越える場合にはそれらの効果の向上が顕著でなくなるばかりでなく、ポ
リプロピレン組成物[I]の均質性が悪化する場合があるので好ましくない。

一方、ポリプロピレン(B)は、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度
 $[\eta]$ が15dl/gより小さい本(共)重合目的の(b)成分のポリプロピ
レンと同一組成のポリプロピレンであり、ポリプロピレン組成物[I]の(b)
成分のポリプロピレンの一部として組み入られる。

一方、ポリプロピレン(B)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は
0.01~100g、換言すればポリプロピレン組成物[I]基準で0.001
~1重量%の範囲が好適である。

予備活性化触媒は、遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物（AL1）および

所望により使用される電子供与体（E1）の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、本（共）重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンを予備（共）重合させてポリプロピレン（B）を生成させ、次いでエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンを予備活性化（共）重合させてポリエチレン（A）を生成させて、遷移金属化合物触媒成分にポリプロピレン（B）およびポリエチレン（A）を担持させる予備活性化処理により製造する。

この予備活性化処理において、遷移金属化合物触媒成分、触媒成分中の遷移金属1モルに対し0.01～1,000モル、好ましくは0.05～500モルの有機金属化合物（AL1）、および触媒成分中の遷移金属1モルに対し0～500モル、好ましくは0～100モルの電子供与体（E1）を組み合わせるポリオレフィン製造用触媒として使用する。

このポリオレフィン製造用触媒を、後に記載するエチレン（Z₁）またはエチレンとその他のオレフィンの混合物（Z₂）から作られる（共）重合容積1リットル当たり、触媒成分中の遷移金属原子に換算して0.001～5,000ミリモル、好ましくは0.01～1,000ミリモル存在させ、溶媒の不存在的下または遷移金属化合物触媒成分1gに対し100リットルまでの溶媒中において、本（共）重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物0.01～500gを供給して予備（共）重合させて遷移金属化合物触媒成分1gに対し0.01～100gのポリプロピレン（B）を生成させ、次いでエチレン（Z₁）またはエチレンとその他のオレフィンとの混合物（Z₂）0.01g～10,000gを供給して予備活性化（共）重合させて遷移金属化合物触媒成分1gに対し0.01～5,000gのポリエチレン（A）を生成させることにより、遷移金属化合物触媒成分にポリプロピレン（B）およびポリエチレン（A）が被覆担持される。

本明細書中において、「重合容積」の用語は、液相重合の場合には重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合には重合器内の気相部分の容積を意味する。

遷移金属化合物触媒成分の使用量は、プロピレンの効率的、かつ制御された（共）重合反応速度を維持する上で、前記範囲であることが好ましい。また、有機金属化合物（AL1）の使用量が、少なすぎると（共）重合反応速度が遅くなりすぎ、また大きくしても（共）重合反応速度のそれに見合う上昇が期待できないばかりか、ポリプロピレン組成物〔I〕中に有機金属化合物（AL1）の残さが多くなるので好ましくない。さらに、電子供与体（E1）の使用量が大きすぎると、（共）重合反

応速度が低下する。溶媒使用量が大きすぎると、大きな反応容器を必要とするばかりでなく、効率的な（共）重合反応速度の制御及び維持が困難となる。

予備活性化処理は、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒、オレフィン自身を溶媒とした液相中で行いことができ、また溶媒を用いずに気相中で行うことも可能である。

予備活性化処理は水素の存在下においても実施してもよいが、固有粘度 $[\eta]$ が $15 \sim 100 \text{ dl/g}$ の高分子量のポリエチレン（A）を生成させるためには、水素は用いないほうが好適である。

予備活性化処理においては、本（共）重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の予備（共）重合条件は、ポリプロピレン（B）が遷移金属化合物触媒成分1g当たり $0.01 \text{ g} \sim 100 \text{ g}$ 生成する条件であればよく、通常、 $-40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の温度下、 $0.1 \text{ MPa} \sim 5 \text{ MPa}$ の圧力下で、1分～24時間実施する。またエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとの混合物の予備活性化（共）重合条件は、ポリエチレン（A）が遷移金属化合物触媒成分1g当たり $0.01 \sim 5,000 \text{ g}$ 、好ましくは $0.05 \sim 2,000 \text{ g}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 1,000 \text{ g}$ の量で生成するような条件であれば特に制限はなく、通常、 $-40^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-40^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $-40^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温度下、 $0.1 \text{ MPa} \sim 5$

MPa、好ましくは0.2MPa～5MPa、特に好ましくは0.3MPa～5MPaの圧力下で、1分～24時間、好ましくは5分～18時間、特に好ましくは10分～12時間である。

また、前記予備活性化処理後に、予備活性化処理による本（共）重合活性の低下を抑制することを目的として、本（共）重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物による付加重合を、遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01～100gのポリプロピレン（B）の反応量で行ってもよい。この場合、有機金属化合物（AL1）、電子供与体（E1）、溶媒、およびプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の使用量はエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとの混合物による予備活性化重合と同様な範囲で行うことができるが、遷移金属原子1モル当たり0.005～10モル、好ましくは0.01

～5モルの電子供与体の存在下に行うのが好ましい。また、反応条件については－40～100℃の温度下、0.1～5MPaの圧力下で、1分から24時間実施する。

付加重合に使用される有機金属化合物（AL1）、電子供与体（E1）、溶媒の種類については、エチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとの混合物による予備活性化重合と同様なものを使用でき、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物については本（共）重合目的と同様の組成のものを使用する。

予備活性化触媒は、そのまま、または追加の有機金属化合物（AL2）及び電子供与体（E2）をさらに含有させたオレフィン本（共）重合触媒として、[I]のポリプロピレン組成物を得るための炭素数2～12のオレフィンの本（共）重合に用いることができる。

前記オレフィン本（共）重合用触媒は、前記予備活性化触媒、予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し有機金属化合物（AL2）を活性化触媒中の有機金属化合物（AL1）との合計（AL1+AL2）で0.05～3,000モル、好ましくは0.1～1,000モルおよび活性化触媒中の遷移金属原子1モル

に対し電子供与体 (E 2) を予備活性化触媒中の電子供与体 (E 1) との合計 (E 1 + E 2) で 0 ~ 5, 000 モル、好ましくは 0 ~ 3, 000 モルからなる。

有機金属化合物の含有量 (A L 1 + A L 2) が小さすぎると、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの本 (共) 重合における (共) 重合反応速度が遅すぎ、一方過剰に大きくしても (共) 重合反応速度の期待されるほどの上昇は認められず非効率的であるばかりではなく、最終的に得られるポリプロピレン組成物中に残留する有機金属化合物残さが多くなるので好ましくない。さらに電子供与体の含有量 (E 1 + E 2) が過大になると (共) 重合反応速度が著しく低下する。

オレフィン本 (共) 重合用触媒に必要な応じて追加使用される有機金属化合物 (A L 2) および電子供与体 (E 2) の種類については既述の有機金属化合物 (A L 1) および電子供与体 (E 1) と同様なものを使用することができる。また、1 種の単独使用でもよく 2 種以上を混合使用してもよい。また予備活性化処理の際に使用したものと同種でも異なってもよい。

オレフィン本 (共) 重合用触媒は、前記予備活性化触媒中に存在する溶媒、未反応のオレフィン、有機金属化合物 (A L 1)、および電子供与体 (E 1) 等を濾別またはデカンテーションして除去して得られた粉粒体またはこの粉粒体に溶媒を添加

した懸濁液と、追加の有機金属化合物 (A L 2) および所望により電子供与体 (E 2) とを組み合わせてもよく、また、存在する溶媒および未反応のオレフィンを減圧蒸留または不活性ガス流等により蒸発させて除去して得た粉粒体または粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、所望により有機金属化合物 (A L 2) 及び電子供与体 (E 2) とを組み合わせてもよい。

ポリプロピレン組成物 [I] の製造方法において、前記予備活性化触媒またはオレフィン本 (共) 重合用触媒の使用量は、重合容積 1 リットルあたり、予備活性化触媒中の遷移金属原子に換算して、0.001 ~ 1, 000 ミリモル、好ましくは 0.005 ~ 500 ミリモル使用する。遷移金属化合物触媒成分の使用量を上記範囲とすることにより、プロピレンまたはプロピレンと組成オレフィンと

の混合物の効率的かつ制御された（共）重合反応速度を維持することができる。

ポリプロピレン組成物〔I〕におけるプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の本（共）重合は、その重合プロセスとして公知のオレフィン（共）重合プロセスが使用可能であり、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中で、オレフィンの（共）重合を実施するスラリー重合法、オレフィン自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィンの（共）重合を気相中で実施する気相重合法、さらに（共）重合して生成するポリオレフィンが液状である液相重合、またはこれらのプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスを使用することができる。

上記のいずれの重合プロセスを使用する場合も、重合条件として、重合温度は20～120℃、好ましくは30～100℃、特に好ましくは40～100℃の範囲、重合圧力は0.1～5MPa、好ましくは0.3～5MPaの範囲において、連続的、半連続的、若しくはバッチ的に重合時間は5分間～24時間程度の範囲が採用される。上記の重合条件を採用することにより、（b）成分のポリプロピレンを高効率かつ制御された反応速度で生成させることができる。

ポリプロピレン組成物〔I〕の製造方法により好ましい態様においては、本（共）重合において生成する（b）成分のポリプロピレン組成物の固有粘度 $[\eta]$ が0.2～10dl/g、好ましくは0.7～5dl/gの範囲となり、かつ得られるポ

リプロピレン組成物〔I〕中に、使用した予備活性化触媒に由来するポリエチレン（A）が0.01～5重量%の範囲となるように重合条件を選定する。

本（共）重合の終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残さ除去工程、乾燥工程等の後処理工程を経てポリプロピレン組成物〔I〕が得られる。

〔II〕成分のポリエチレン系重合体としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエ

チレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらの重合体を、2種類以上配合してもかまわない。

[II] 成分のポリエチレン系重合体の配合量は、1～30重量%であり、好ましくは3～25重量%の範囲であり、成形性への向上効果が優れる。

[II] 成分のポリエチレン系重合体の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_{11}]$ が0.10～1.0dl/gであり、好ましくは0.10～5dl/gの範囲であり、成形性への向上効果が優れる。

本発明のオレフィン（共）重合体組成物の製造方法としては、ポリプロピレン組成物[I]の溶融張力が前記範囲に入っていれば、どのような製造方法を採用してもよいが、上記に詳述するエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンにより予備活性化された触媒の存在下に、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンを本（共）重合させてなるポリプロピレン組成物[I]と、ポリエチレン系重合体[II]を配合させることにより容易に製造することができる。

実施例

以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

実施例および比較例において使用する用語の定義および測定方法は以下の通りである。

固有粘度 $[\eta]$ ：135℃のテトラリン中で測定した極限粘度を、オストヴァルト粘度計（三井東圧化学（株）製）により測定した値（単位：dl/g）。

成形性：厚み0.4mmのシートを試料シートとする。この試料シートを開口部が300×300mmの大きさの枠に固定し、この固定された試料シートを200℃に保持された加熱炉中に一定時間水平に保持する。ポリプロピレン及びその組成物等を用いたシートは上記評価を行った場合、一般的に次のような現象がおこる。

先ず初めに、加熱されることによりシートの中央部が垂れ下がる。次に、垂れ下がり的一部分が戻りを起こし、その戻った状態が一定時間継続する。最後に、再度垂れ下がりが起こり、その後再び戻る現象は起こらない。前記の初めに垂れ下

がった量を「垂下量」(mm)とした。前記の垂下量に対する戻り量を「戻り率」(%)とした。前記の垂れ下がり的一部分が戻りを起こした状態が継続した時間を「保持時間」(秒)とした。垂下量が小さく、戻り率が大きく、保持時間が長いほど成形性が優れたシートである。

(実施例1)

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

内容積100リットルの攪拌機付きステンレス製反応器中において、デカン37.5リットル、無水塩化マグネシウム7.14kg、および2-エチル-1-ヘキサノール35.1リットルを混合し、攪拌しながら140℃に4時間加熱反応を行って均一な溶液とした。この均一溶液中に無水フタル酸1.67kgを添加し、さらに130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸をこの均一溶液に溶解した。

得られた均一溶液を室温(23℃)に冷却した後、この均一溶液を内容積500リットルの攪拌機付きステンレス製反応器中において、-20℃に保持した四塩化チタン200リットル中に3時間かけて全量滴下した。滴下後、4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジ-*i*-ブチル5.03リットルを添加し、2時間110℃にて攪拌保持して反応を行った。2時間の反応終了後、熱濾過して固体部を採取し、固体部を内容積500リットルの攪拌機付きステンレス製反応器中において、275リットルの四塩化チタンにより再懸濁させた後、再び110℃で2時間、反応を持続した。

反応終了後、再び熱濾過により固体部を採取し、*n*-ヘキサンにて、洗浄液中に遊離のチタンが検出されなくなるまで充分洗浄した。続いて、濾過により溶媒を分離し、固体部を減圧乾燥してチタン2.4重量%を含有するチタン含有担持型触媒成分(遷移金属化合物触媒成分)を得た。

(2) 予備活性化触媒の調製

内容積30リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換後、*n*-ヘキサン18リットル、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL1))60ミリモルおよび前項で調製したチタン含有担持型触媒成分150g(チタン原子換算で75.16ミリモル)を添加した後、プロピレン500gを供給し

、 -2°C

で40分間、予備重合を行った。

別途、同一の条件で行った予備重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、3.0gのポリプロピレン(B)が生成し、このポリプロピレン(B)の 135°C のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{\text{B}}]$ が 2.8dl/g であった。

反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内の温度を -1°C に保持しながら、圧反応器内の圧力を 0.59MPa に維持するようにエチレンを反応器に連続的に5時間供給し、予備活性化重合を行った。

別途、同一の条件で行った予備活性化重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが 63.8g 存在し、かつポリマーの 135°C のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_{\text{T}}]$ が 30.8dl/g であった。

エチレンによる予備活性化重合で生成したチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリエチレン(A)量(W_{A})は、予備活性化処理後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリマー生成量(W_{T})と予備重合後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリプロピレン(B)生成量(W_{B})との差として次式で求められる。

$$W_{\text{A}} = W_{\text{T}} - W_{\text{B}}$$

また、エチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン(A)の固有粘度 $[\eta_{\text{A}}]$ は、予備重合で生成したポリプロピレン(B)の固有粘度 $[\eta_{\text{B}}]$ および予備活性化処理で生成したポリマーの固有粘度 $[\eta_{\text{T}}]$ から次式により求められる。

$$[\eta_{\text{A}}] = ([\eta_{\text{T}}] \times W_{\text{T}} - [\eta_{\text{B}}] \times W_{\text{B}}) / (W_{\text{T}} - W_{\text{B}})$$

上記式に従ってエチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン(A)量は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり 60.8g 、固有粘度 $[\eta_{\text{A}}]$ は 32.2dl/g であった。

反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換し、本（共）重合用の予備活性化触媒スラリーとした。

（3）ポリプロピレン組成物の製造（プロピレンの本（共）重合）

窒素置換された、内容積110リットルの撹拌機を備えた連続式横型気相重合器（長さ／直径＝3.7）に、予備活性化触媒の分散剤としてMFRが9.8／10minのポリプロピレンパウダーを25kg導入し、さらに予備活性化触媒スラリー

ーをチタン含有担持型触媒成分として0.65g/h、トリエチルアルミニウム（有機金属化合物（AL2））およびジイソプロピルジメトキシシラン（電子供与体（E2））の15重量% n-ヘキサン溶液をチタン含有担持型触媒成分中のチタン原子に対し、それぞれモル比が90および15となるように連続的に供給した。

さらに、重合温度70℃の条件下、重合器内の水素濃度のプロピレン濃度に対する比が0.002となるように水素を、さらに重合器内の圧力が2.15MPaを保持するようにプロピレンをそれぞれ重合器内に供給して、プロピレンの気相重合を150時間連続して行った。

重合期間中は重合器内の重合体の保有レベルが60容積%に維持するように重合器からポリマーを11kg/hの速度で抜き出した。

抜き出したポリマーを、水蒸気を5容積%含む窒素ガスにより100℃にて30分間接触処理し、固有粘度 $[\eta]$ が2.75dl/gであるポリプロピレン組成物〔I〕を得た。

ポリマー中の予備活性化処理により生成したポリエチレン（A）含有率は0.36重量%およびポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]$ は2.64dl/gであった。得られたポリプロピレン組成物〔I〕の溶融張力（MS）は9.8cNであった。

このポリプロピレン組成物〔I〕と、固有粘度 $[\eta]$ が1.45dl/g、密度が0.918g/cm³の低密度ポリエチレン〔II〕とを、表1に示すように配合し、その他に2,6-ジ-tert-ブチル-p-タレゾール0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合し、次いでシリンダー設定温度230℃

、スクリー径40mmの押出し造粒機を用いてペレット状の組成物とした。

この組成物を用い、スクリー径65mmのTダイシート成形機にて、樹脂温度230℃、冷却ロール温度60℃、引取速度10m/分でシート厚み0.4mmのシートを製膜した。この時の得られたシートの成形性を表1に示した。

(実施例2～4)

実施例1において、ポリプロピレン組成物[I]と、低密度ポリエチレン[II]の配合量を、表1に示すように変化させたこと以外は、実施例1と同一条件で造粒及びシート製膜を行い、シートの成形性結果を表1に示す。

(実施例5)

実施例1で得られたポリプロピレン組成物[I]に、固有粘度 $[\eta_{11}]$ が1.09dl/g、密度が0.918g/cm³の低密度ポリエチレン[II]を、表1に示

すように配合したこと以外は、実施例1と同一条件で造粒及びシート製膜を行い、シートの成形性結果は表1に示す。

(実施例6)

実施例1で得られたポリプロピレン組成物[I]に、固有粘度 $[\eta_{11}]$ が0.25dl/g、密度が0.920g/cm³の低密度ポリエチレン[II]を、表1に示すように配合したこと以外は、実施例1と同一条件で造粒及びシート製膜を行い、シートの成形性結果は表1に示す。

[表1]

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
配 合 量	PP[I]-1 エチレン予備活性化有	97	95	90	80	90	90
	PP[I]-2 エチレン予備活性化無	—	—	—	—	—	—
	PE[II]-1 LDPE ¹⁾ : $\eta = 1.45\text{dl/g}$	3	5	10	20	—	—
	PE[II]-2 LDPE ¹⁾ : $\eta = 1.09\text{dl/g}$	—	—	—	—	10	—
	PE[II]-3 LDPE ¹⁾ : $\eta = 0.25\text{dl/g}$	—	—	—	—	—	10
	PE[II]-4 EPR ²⁾ : $\eta = 1.93\text{dl/g}$	—	—	—	—	—	—
成 形 性	垂下量 (mm)	21	20	18	14	18	17
	戻り率 (%)	76	84	86	98	83	80
	保持時間 (sec.)	186	214	244	350	235	222

1) LDPE: 低密度ポリエチレン

2) EPR: エチレン-プロピレン共重合体

(実施例 7)

実施例 1 で得られたポリプロピレン組成物 [I] に、固有粘度 $[\eta_{11}]$ が 1.93dl/g 、密度が 0.87g/cm^3 のエチレン-プロピレン共重合体 (エチレン含有量 77 重量%, プロピレン含有量 23 重量%) [II] を、表 2 に示すように配合したこと以外は、実施例 1 と同一条件で造粒及びシート製膜を行い、シートの成形性結果は表 2 に示す。

(実施例 8 ~ 11)

実施例 1 で得られたポリプロピレン組成物 [I] に、実施例 1 に用いた低密度ポリエチレン [II] 及び実施例 7 に用いたエチレン-プロピレン共重合体 [II] の配合量を表 2 に示したように変化させたこと以外は、実施例 1 と同一条件で造粒及びシート製膜を行い、シートの成形性結果は表 2 に示す。

[表 2]

		実施例				
		7	8	9	10	11
配合量	PP[I]-1 エチレン予備活性化有	95	92	90	85	75
	PP[I]-2 エチレン予備活性化無	—	—	—	—	—
	PE[II]-1 LDPE ¹⁾ : $\eta = 1.45\text{dl/g}$	—	3	5	10	20
	PE[II]-2 LDPE ¹⁾ : $\eta = 1.09\text{dl/g}$	—	—	—	—	—
	PE[II]-3 LDPE ¹⁾ : $\eta = 0.25\text{dl/g}$	—	—	—	—	—
	PE[II]-4 EPR ²⁾ : $\eta = 1.93\text{dl/g}$	5	5	5	5	5
成形性	垂下量 (mm)	19	18	18	18	12
	戻り率 (%)	74	78	80	86	98
	保持時間 (sec.)	152	228	300	326	364

1) LDPE: 低密度ポリエチレン

2) EPR: エチレン-プロピレン共重合体

(比較例 1)

実施例 1 で得られたポリプロピレン組成物 [I] に、ポリエチレン系共重合体を配合しないこと以外は、実施例 1 と同一条件で造粒及びシート製膜を行い、シートの成形性結果は表 3 に示す。

(比較例 2)

チタン含有担持型触媒成分のエチレンによる予備活性化重合を実施しなかったことを除き、他は実施例 1 と同一の条件で処理してポリプロピレンの製造を行った。得られたポリプロピレン組成物 [I] の固有粘度 $[\eta]$ は 2.70dl/g であり、溶融張力 (MS) は 4.8cN であった。このポリプロピレン組成物 [I] に、比較例 1 と同一条件で造粒及びシート製膜を行い、シートの成形性結果は表 3 に示す。

(比較例 3)

比較例 2 で得られたポリプロピレン組成物 [I] に、実施例 1 と同じポリエチレン系共重合体 [II] を表 3 に示したように配合し、実施例 1 と同一条件で造粒及びシート製膜を行い、シートの成形性結果は表 3 に示す。

(比較例 4)

比較例 2 で得られたポリプロピレン組成物 [I] に、実施例 7 と同じポリエチレン系共重合体 [II] を表 3 に示したように配合し、実施例 1 と同一条件で造粒及びシート製膜を行い、シートの成形性結果は表 3 に示す。

(比較例5)

比較例2で得られたポリプロピレン組成物[I]に、実施例1及び実施例7各々で用いたポリエチレン系共重合体[II]を表3に示したように配合し、実施例1と同一条件で造粒及びシート製膜を行い、シートの成形性結果は表3に示す。

[表3]

		Comparative Example				
		1	2	3	4	5
配 合 量	PP[I]-1	100	—	—	—	—
	PP[I]-2	—	100	90	95	85
	PE[II]-1 LDPE ¹⁾ : $\eta = 1.45\text{dl/g}$	—	—	10	—	10
	PE[II]-2 LDPE ¹⁾ : $\eta = 1.09\text{dl/g}$	—	—	—	—	—
	PE[II]-3 LDPE ¹⁾ : $\eta = 0.25\text{dl/g}$	—	—	—	—	—
	PE[II]-4 EPR ²⁾ : $\eta = 1.93\text{dl/g}$	—	—	—	5	5
成 形 性	垂下量 (mm)	22	22	19	19	17
	戻り率 (%)	72	66	70	69	70
	保持時間 (sec.)	132	40	50	43	54

1) LDPE: 低密度ポリエチレン

2) EPR: エチレン-プロピレン共重合体

産業上の利用の可能性

以上説明した通り、本発明によれば、ポリオレフィン製造用触媒に少量の本（共）重合目的のポリプロピレンおよび特定の固有粘度を有するポリエチレンを担持させて予備活性化した触媒を使用してプロピレンを本（共）重合させた組成物と、ポリエチレン系重合体組成物とを配合することにより、真空および圧空成形等の熱成形、中空成形、発泡成形等に適し、より好ましくは熱成形、発泡成形等に適し、さらに好ましくは熱成形に適し、成形性が優れたポリプロピレン系オレフィン（共）重合体組成物を提供できる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No. PCT/JP 98/03419
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08L23/02 C08L23/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08L C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 315 481 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 10 May 1989 * see page 4, line 47-50 ; page 6, line 46-51 ; claim 1 * see abstract	1-3, 5-7, 9, 10
X	EP 0 856 526 A (CHISSO CORP) 5 August 1998 * see claims 16, 4 * see page 6, line 56-58	1-3, 5, 6, 10
Y	US 4 923 935 A (SANO AKIRA ET AL) 8 May 1990 * see column 2, line 53-68 * see column 2, line 3-17	1-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 October 1998		29/10/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 opo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No.
PCT/JP 98/03419

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 20869 A (CHISSO CORP ;SAITO JUN (JP); NOBUHARA HIDEO (JP); KIKUKAWA SHINGO) 12 June 1997 see the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/JP 98/03419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0315481 A	10-05-1989	JP 1156344 A	19-06-1989
		JP 2111511 C	21-11-1996
		JP 8032805 B	29-03-1996
		JP 1156345 A	19-06-1989
		AT 105848 T	15-06-1994
		CA 1335392 A	25-04-1995
		CN 1034009 A, B	19-07-1989
		DE 3889622 D	23-06-1994
		DE 3889622 T	01-09-1994
		HK 53795 A	21-04-1995
		JP 1272646 A	31-10-1989
		SG 9590523 A	01-09-1995
		US 5079287 A	07-01-1992
		JP 2000649 A	05-01-1990
		JP 2674807 B	12-11-1997
EP 0856526 A	05-08-1998	AU 7333696 A	07-05-1997
		WO 9714725 A	24-04-1997
US 4923935 A	08-05-1990	JP 2075378 C	25-07-1996
		JP 6002776 B	12-01-1994
		JP 61148207 A	05-07-1986
		EP 0186995 A	09-07-1986
WO 9720869 A	12-06-1997	AU 7710896 A	27-06-1997
		EP 0864589 A	16-09-1998

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2002-509575(P2002-509575A)
【公表日】平成14年3月26日(2002.3.26)
【出願番号】特願平11-511960
【国際特許分類】

【手続補正書】
【提出日】平成17年3月31日(2005.3.31)
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】補正の内容のとおり
【補正方法】変更
【補正の内容】

手 続 補 正 書

平成17年3月31日



特許庁長官 殿

1 事件の表示

平成11年特許願第511960号

2 補正をする者

住 所 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号

名 称 チッソ株式会社

3 代理人

識別番号 ~~100095555~~住 所 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号 OAPタワー26階
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ内

9555 氏 名 弁理士 池内 寛幸

電話番号 06-6135-6051



4 補正対象書類名

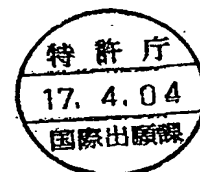
明細書

7 補正対象項目名

明細書の特許請求の範囲の欄

8 補正の内容

特許請求の範囲の全文を別紙のとおり補正します。

特許
庁

(別紙)

【特許請求範囲】

【請求項1】 [I](a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が15~100dl/gの範囲の高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、

(b) 前記高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体を100重量部と、

からなるオレフィン(共)重合体[I]が99~70重量%と、

[II] エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン共重合体であって、135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_{II}]$ が0.10~10dl/gの範囲のポリエチレン系重合体[II]が1~30重量%と、

からなるオレフィン(共)重合体組成物。

【請求項2】 オレフィン(共)重合体[I]の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta_I]$ が、0.2~10dl/gの範囲である請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

【請求項3】 高分子量ポリエチレン以外のオレフィン(共)重合体が、プロピレン単独重合体、又はプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体から選択される一種類以上である請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

【請求項4】 オレフィン(共)重合体[I]が、230℃における熔融張力(MS)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_I]$ との間に、

$$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta_I] - 0.95$$

で表される関係を有する請求項1に記載のオレフィン(共)重合体組成物。

【請求項5】 オレフィン(共)重合体[I]が、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1,000モルの周期表(1991年版)第

1 族、第 2 族、第 1 2 族および第 1 3 族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物 (AL 1) および遷移金属原子 1 モルに対し 0 ~ 5 0 0 モルの電子供与体 (E 1) の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させたポリエチレンからなる予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数 2 ~ 1 2 のその他のオレフィンを本 (共) 重合させて製造される請求項 1 に記載のオレフィン (共) 重合体組成物。

【請求項 6】 オレフィン (共) 重合体 [I] が、予備活性化触媒と、周期表 (1 9 9 1 年版) 第 1 族、第 2 族、第 1 2 族および第 1 3 族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物 (AL 2) を予備活性化触媒中に含まれる有機金属化合物 (AL 1) との合計で遷移金属原子 1 モルに対し 0. 0 5 ~ 5, 0 0 0 モル、ならびに電子供与体 (E 2) を予備活性化触媒中に含まれる電子供与体 (E 1) との合計で予備活性化触媒中の遷移金属原子 1 モル当たり 0 ~ 3, 0 0 0 モルをさらに含有させたオレフィン本 (共) 重合触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数 2 ~ 1 2 のその他のオレフィンを本 (共) 重合させて製造される請求項 5 に記載のオレフィン (共) 重合体組成物。

【請求項 7】 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり、1 3 5 ℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が 1 5 ~ 1 0 0 dl / g の範囲のポリエチレン 0. 0 1 ~ 5, 0 0 0 g を担持している請求項 5 又は 6 に記載のオレフィン (共) 重合体組成物。

【請求項 8】 予備活性化触媒が、遷移金属化合物触媒成分 1 g 当たり、1 3 5 ℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_B]$ が 1 5 dl / g より小さいポリプロピレン 0. 0 1 ~ 1 0 0 g、および 1 3 5 ℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_A]$ が 1 5 ~ 1 0 0 dl / g の範囲のポリエチレン 0. 0 1 ~ 5, 0 0 0 g を担持している請求項 5 又は 6 に記載のオレフィン (共) 重合体組成物。

【請求項 9】 オレフィン (共) 重合体 [I] が、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの (共) 重合容積 1 リットル当たり触媒中の遷移金属原子に換算して 0. 0 1 ~ 1, 0 0 0 ミリモルの触媒量で製造される請求項 5 又は 6 に

記載のオレフィン（共）重合体組成物。

【請求項10】 オレフィン（共）重合体組成物が、熱成形用オレフィン（共）重合体組成物である請求項1～9のいずれかに記載のオレフィン（共）重合体組成物。